

**JP1998316955A**

**1998-12-2**

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平10-316955

(43)【公開日】

平成10年(1998)12月2日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 10- 316955

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) December 2\*

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成10年(1998)12月2日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) December 2\*

**Technical**

(54)【発明の名称】

熱硬化性接着剤組成物、その製造方法および  
接着構造

(54) [Title of Invention]

**MANUFACTURING METHOD AND GLUING  
STRUCTURE OF THERMOSETTING ADHESIVE  
COMPOSITION ,**

(51)【国際特許分類第 6 版】

C09J133/14

133/08

【FI】

C09J133/14

133/08

【請求項の数】

5

【出願形態】

OL

【全頁数】

9

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C09J133/14

133/08

[FI]

C09J133/14

133/08

[Number of Claims]

5

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

9

**Filing**

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平9-122333

(22)【出願日】

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 9- 122333

(22) [Application Date]

JP1998316955A

1998-12-2

平成9年(1997)5月13日

1997 (1997) May 13\*

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

590000422

590000422

【氏名又は名称】

[Name]

ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリン  
グ カンパニー

MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING  
COMPANY

【住所又は居所】

[Address]

アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000, セ  
ント ポール, スリーエム センター

United States of America ,Minnesota 55144- 1000,Saint  
Paul ,3M Center

**Inventors**

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

川手 恒一郎

\*\* Koichiro

【住所又は居所】

[Address]

神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友スリ  
ーエム株式会社内

Kanagawa Prefecture Sagamihara City Minami Hashimoto 3-  
8- 8 Sumitomo 3M Limited (DB 69-059-9717) \*

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

石井 栄美

Ishii Sakae \*

【住所又は居所】

[Address]

神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友スリ  
ーエム株式会社内

Kanagawa Prefecture Sagamihara City Minami Hashimoto 3-  
8- 8 Sumitomo 3M Limited (DB 69-059-9717) \*

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

槇 秀也

\* Shuya

【住所又は居所】

[Address]

神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友スリ  
ーエム株式会社内

Kanagawa Prefecture Sagamihara City Minami Hashimoto 3-  
8- 8 Sumitomo 3M Limited (DB 69-059-9717) \*

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

木村 敏夫

Kimura Toshio

【住所又は居所】

[Address]

神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友スリ  
ーエム株式会社内

Kanagawa Prefecture Sagamihara City Minami Hashimoto 3-  
8- 8 Sumitomo 3M Limited (DB 69-059-9717) \*

## Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

青山 稔 (外1名)

## Abstract

(57)【要約】

【課題】

従来の反応性(硬化性)ホットメルト接着剤が有する、遅い架橋反応、反応副生成物の発生による接着力の経時劣化、加熱時のゲル化けなどの問題を解決でき、溶剤を用いなくてもフィルムに成形できる熱硬化性接着剤組成物を提供する。

【解決手段】

(a)エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体、(b)エチレン-アルキル(メタ)アクリレート共重合体、および(c)分子内にカルボキシル基を有するロジンを含んでなり、上記共重合体分子のエチレン単位間に形成された架橋構造を有する、熱硬化性接着剤組成物。

## Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a)エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体、

(b)エチレン-アルキル(メタ)アクリレート共重合体、および

(c)分子内にカルボキシル基を有するロジンを含んでなり、

上記共重合体分子のエチレン単位間に形成された架橋構造を有する、熱硬化性接着剤組成物。

【請求項 2】

前記(a)~(c)の成分の合計量に対して、前記(a)成分を 10~95 重量%の範囲、前記(b)成分を 4~80 重量%の範囲、および前記(c)成分を 1~20 重量%の範囲で含有する請求項 1 に記載の熱硬化性接着剤組成物。

【請求項 3】

請求項 1 の熱硬化性接着剤組成物の製造方法

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Aoyama Tamotsu (1 other)

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

gelation at time of deterioration over time, heating of adhesion strength \* be able to solve or other problem with occurrence of slow crosslinking reaction, reaction by-product where conventional reactivity (curability) hot melt adhesive has, thermosetting adhesive composition which it can form in film making use of the solvent is offered.

[Means to Solve the Problems]

Including rosin which possesses carboxyl group in (a) ethylene-glycidyl (meth) acrylate copolymer, (b) ethylene-alkyl (meth) acrylate copolymer, and (c) intramolecular, it becomes, it possesses crosslinked structure which was formed between ethylene unit of above-mentioned copolymer molecule, the thermosetting adhesive composition.

[Claim(s)]

[Claim 1]

(a) ethylene-glycidyl (meth) acrylate copolymer,

(b) ethylene-alkyl (meth) acrylate copolymer, and

Including rosin which possesses carboxyl group in (c) intramolecular, it becomes,

It possesses crosslinked structure which was formed between ethylene unit of the above-mentioned copolymer molecule, thermosetting adhesive composition.

[Claim 2]

Description above (a) - vis-a-vis total amount of component of (c), the aforementioned component (a) range of 10 - 95 weight %, aforementioned component (b) thermosetting adhesive composition. which is stated in range of 4 - 80 weight %, and the Claim 1 which contains aforementioned component (c) in range of 1 - 20 weight %

[Claim 3]

In manufacturing method of thermosetting adhesive

において、

(1)前記エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体(a)と、前記エチレン-アルキル(メタ)アクリレート共重合体(b)と、前記ロジン(c)とを含んでなり、全成分が実質的に均一になる様に混合して接着剤組成物の前駆体を形成し、

(2)その前駆体に電子線を照射して前記架橋構造を形成し、熱硬化性接着剤組成物を製造する方法。

#### 【請求項 4】

前記接着剤組成物の前駆体を、

(1)前記共重合体(b)と、前記ロジン(c)との実質的に均一な混合物からなるペレットを形成し、

(2)そのペレットと、前記共重合体(a)を含んでなるその他の成分とを、全成分が実質的に均一になる様に混合して形成する、請求項 3 に記載の製造方法。

#### 【請求項 5】

A:第 1 の被着体と、B:請求項 1 または 2 に記載の熱硬化性接着剤組成物の層と、C:第 2 の被着体とをこの順に積層し、互いに密着する様に熱圧着処理を施して形成した接着構造。

### Specification

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、熱硬化性接着剤組成物、例えば電子部品の接着や IC パッケージの作製に特に適した熱硬化性接着剤組成物、その製造方法および接着構造に関する。

本発明の接着剤組成物は、反応性(熱硬化性)の熱接着タイプの接着剤として利用できる。

【0002】

#### 【従来の技術】

熱接着に利用できる、いわゆるホットメルト接着剤の一種として、耐熱性等の性能の向上を目的として、接着後の架橋反応を可能にした、いわゆる反応性(硬化性)ホットメルト接着剤がある。

composition of Claim 1 ,

(1) aforementioned ethylene -glycidyl (meth ) acrylate copolymer (a ) with, aforementioned ethylene -alkyl (meth ) acrylate copolymer (b ) with, including aforementioned rosin (c ) , it becomes,in order for all components substantially to become uniform , mixing, itforms precursor of adhesive composition ,

(2) Irradiating electron beam to precursor , method . which forms theaforementioned crosslinked structure , produces thermosetting adhesive composition

#### [Claim 4]

precursor of aforementioned adhesive composition ,

(1) aforementioned copolymer (b ) with, aforementioned rosin (c ) with pellet which consists of uniform mixture substantially is formed,

(2) Including pellet and aforementioned copolymer (a) , manufacturing method . which in order for all components substantially to become uniform ,mixing, forms other component which become, states in Claim 3

#### [Claim 5]

In order to laminate layer and C:second item to be bonded of thermosetting adhesive composition which isstated in A:first item to be bonded and B:Claim 1 or 2 in this order, to stick mutuallyadministering thermal bonding , gluing structure . which it formed

#### [Description of the Invention]

【0001】

#### [Technological Field of Invention]

this invention regards gluing of thermosetting adhesive composition , for example electronic part and manufacturing method and gluing structure of thermosetting adhesive composition , which especially is suited for production of the IC package .

It can utilize adhesive composition of this invention , as adhesive of hot-melt adhesion type of reactivity (thermosetting ) .

【0002】

#### [Prior Art]

It can utilize in hot-melt adhesion , crosslinking reaction after gluing was madepossible as one kind of so-called hot melt adhesive , with improvement of heat resistance or other performance as objective , there is a so-called reactivity (curability ) hot melt adhesive .

従来の反応性ホットメルト接着剤の例としては、次の 1-6 のタイプを挙げることができる。

## [0003]

1.イソシアネート基を有する高分子を含有する湿気硬化型ホットメルト接着剤(米国特許 5,418,288 号(特開平 6-158017 号公報に対応)等参照)。

2.シリル基を有する高分子を含有するシラノール縮合型ホットメルト接着剤(特開平 5-320608 号等参照)。

3.アクリロイル基を有する高分子を含有するラジカル重合型ホットメルト接着剤(特開昭 63-230781 号公報等参照)。

4.グリシジル基を有する高分子とフェノール樹脂とを含有する熱硬化型ホットメルト接着剤(特開平 6-172731 号公報等参照)。

5.熱接着後に放射線照射により架橋させる方法(特開平 6-306346 号公報等参照)。

6.エチレン、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸および  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルの三元共重合体と、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体と、ジアリルフタレート化合物とからなる架橋性樹脂組成物(特開平 4-45123 号参照)。

## [0004]

しかしながら、上記 1-6 の反応性ホットメルト接着剤は、以下の様な問題点をいまだ有している。

a)あるホットメルト接着剤は、一般に架橋反応が遅く、長時間のポストキュアが必要である。

たとえば、上記 1 および 2 の場合。

b)あるホットメルト接着剤は、架橋反応の際に水分を必要とし、外気と接触しにくい部分の接着には不向きである。

たとえば、上記 1 の場合。

c)あるホットメルト接着剤は、反応副生成物として水分を発生し、接着力の経時劣化等の悪影響を及ぼす。

たとえば、上記 2 の場合。

d)いくつかのホットメルト接着剤は、フィルム状に成形するために溶剤を必要とし、接着完了後

As example of conventional reactive hot melt adhesive, following type 1 - 6 can be listed.

## [0003]

moisture hardening type hot melt adhesive which contains polymer which possesses 1.isocyanate group (Reference such as U.S. Patent 5, 418, 288 number (It corresponds to Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-158017disclosure )).

silanol condensation type hot melt adhesive which contains polymer which possesses 2.silyl group (Reference such as Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-320608 number).

radical polymerizing type hot melt adhesive which contains polymer which possesses 3.acryloyl group (Reference such as Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-230781disclosure ).

thermosetting hot melt adhesive which contains polymer and phenolic resin which possess 4.glycidyl group (Reference such as Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-172731disclosure ).

5.hot-melt adhesion later with irradiation crosslinking method which is done (Reference such as Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-306346disclosure ).

6.ethylene,  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carboxylic acid and the;al and the;be cross-linking resin composition where -unsaturated carboxylic acid ester consists of terpolymer and ethylene -glycidyl methacrylate copolymer and diallyl phthalate compound (Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-45123 number reference).

## [0004]

But, description above reactive hot melt adhesive 1 - 6 like below has still had problem .

As for hot melt adhesive which is a) , crosslinking reaction is slow, postcure of lengthy necessary generally.

In case of for example above-mentioned 1 and 2 .

It is unsuitable to gluing of portion where hot melt adhesive which is b) needs moisture case of crosslinking reaction , is difficult tocontact with external air .

In case of for example description above 1.

hot melt adhesive which is c) generates moisture as reaction by-product , causes deterioration over time or other adverse effect of adhesion strength .

In case of for example description above 2.

d) several hot melt adhesive need solvent in order to form in film ,residual solvent after gluing completing causes adverse

の残留溶剤が悪影響を及ぼす。

たとえば、上記 1~4 の場合。

e)いくつかホットメルト接着剤では、一般に常温 (約 25 deg C)で保存した場合でも架橋反応が徐々に進み、貯蔵安定性が低い。

たとえば、上記 1~3 の場合。

f)放射線架橋タイプのものは、放射線が照射できないか、若しくは照射しにくい部分の接着には不向きである。

たとえば、上記 5 の場合。

g)あるホットメルト接着剤では共重合体の分子間の熱硬化反応が必須であるため、フィルム等の所定の形状への成形工程において、加熱による組成物のゲル化を防止するのが困難であり、実質的には連続生産ができない。

たとえば、上記 6 の場合。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の第 1 の目的は、従来の反応性ホットメルト接着剤の有する上記 a~g に記載のような問題点をすべて同時に解決し得る熱接着タイプの接着剤として利用できる、熱硬化性接着剤組成物を提供することにある。

本発明の第 2 の目的は、そのような熱硬化性接着剤組成物の製造方法を提供することである。

さらに本発明の第 3 の目的は、そのような熱硬化性接着剤組成物を用いた接着構造を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記第 1 の目的を達成するために、(a)エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体、(b)エチレン-アルキル(メタ)アクリレート共重合体、および(c)分子内にカルボキシル基を有するロジンを含んでなり、上記共重合体分子のエチレン単位間に形成された架橋構造を有する、熱硬化性接着剤組成物を提供する。

【0007】

本発明は、上記第 2 の目的を達成するために、本発明の熱硬化性接着剤組成物の製造方法であって、(1)前記エチレン-グリシジル(メタ)アクリ

effect .

for example description above when 1 - 4.

e) several with hot melt adhesive , crosslinking reaction advances gradually with when it retains generally with ambient temperature (Approximately 25 deg C ), shelf life is low.

for example description above when 1 - 3.

radiation cannot irradiate those of f) radiation crosslinking type , or, or it is unsuitable to gluing of portion which it is difficult to irradiate.

In case of for example description above 5.

Because with hot melt adhesive which is g) thermosetting reaction of intermolecular of copolymer is necessary, being difficult to prevent gelation of the composition with heating in molding step to film or other predetermined shape , continuous production is not possible substantially.

In case of for example description above 6.

【0005】

【Problems to be Solved by the Invention】

As for first objective of this invention , it is to be able to utilize to offer thermosetting adhesive composition as adhesive of hot-melt adhesion type which can solve kind of problem which is stated in above-mentioned a~g which conventional reactive hot melt adhesive has entirely simultaneously.

second objective of this invention is to offer manufacturing method of that kind of thermosetting adhesive composition .

Furthermore objective of third of this invention is to offer gluing structure which uses that kind of thermosetting adhesive composition .

【0006】

【Means to Solve the Problems】

this invention becomes, in order to achieve above-mentioned first objective , including rosin which possesses carboxyl group in (a ) ethylene -glycidyl (meth ) acrylate copolymer , (b ) ethylene -alkyl (meth ) acrylate copolymer , and (c ) intramolecular , possesses crosslinked structure which was formed between ethylene unit of above-mentioned copolymer molecule , thermosetting adhesive composition is offered.

【0007】

this invention, in order to achieve above-mentioned second objective , with the manufacturing method of thermosetting adhesive composition of this invention , (1) aforementioned

レート共重合体(a)と、前記エチレン-アルキル(メタ)アクリレート共重合体(b)と、前記ロジン(c)とを含んでなり、全成分が実質的に均一になる様に混合して接着剤組成物の前駆体を形成し、(2)その前駆体に電子線を照射して前記架橋構造を形成し、熱硬化性接着剤組成物を製造する方法を提供する。

【0008】

最後に、本発明は、上記第3の目的を達成するために、A:第1の被着体と、B:請求項1または2に記載の熱硬化性接着剤組成物の層と、C:第2の被着体とをこの順に積層し、互いに密着する様に熱圧着処理を施して形成した接着構造を提供する。

【0009】

【実施の形態】

熱硬化性接着剤組成物

本発明の熱硬化性接着剤組成物(以下、単に「接着剤組成物」と呼ぶこともある。)は、常温で固体であるが、所定の温度において、比較的低圧、短時間で(たとえば、100~200 deg C の温度、0.1~10kg/cm<sup>2</sup> の圧力で、0.1~30 秒間で)熱圧着でき、圧着時の加熱または圧着後の加熱(ポストキュア)により、水分を必要とせずに硬化(架橋)させることができる。

なお、本明細書において「常温」という用語は、約 25 deg C を意味する。

したがって、本発明の接着剤組成物は、熱接着-熱架橋タイプの接着剤として有利に使用でき、その場合、放射線架橋タイプおよび湿気硬化(架橋)タイプの場合に生じる上記の様な課題が解決できる。

【0010】

熱硬化を行う時の加熱温度は通常 120 deg C 以上であり、加熱時間は通常 1 分以上である。

熱硬化反応は、実質的に、エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体(共重合体(a))の「エポキシ基」と、分子内にカルボキシル基を有するロジン(ロジン(c))の「カルボキシル基」との間の反応であるので、水分等の反応副生成物は発生しない。

ethylene -glycidyl (meth ) acrylate copolymer (a ) with, aforementioned ethylene -alkyl (meth ) acrylate copolymer (b ) with, including theaforementioned rosin (c ) , it becomes, in order for all components substantially to become uniform , mixing, it forms precursor of the adhesive composition , (2) Irradiating electron beam to precursor , it forms aforementioned crosslinked structure , it offers method which produces thermosetting adhesive composition .

【0008】

Lastly, this invention, in order to achieve objective of theabove-mentioned third , laminates layer and C:second item to be bonded of thermosetting adhesive composition which is stated in A:first item to be bonded and B:Claim 1 or 2 in this order, in order tostick mutually, administering thermal bonding , offers gluing structure which itformed.

【0009】

【Embodiment of the Invention】

thermosetting adhesive composition

As for thermosetting adhesive composition (Below, there are also times when "adhesive composition " with it calls simply. ) of this invention , it is a solid with ambient temperature but, in predetermined temperature , (With pressure of temperature , 0.1 ~10kg/cm<sup>2</sup> of for example 100~200 deg C, with 0.1 - 30 second ) thermobonding it is possible relatively with low pressure , short time ,necessity do with heating (postcure ) after heating or pressure bonding at thetime of pressure bonding , it can harden (crosslinking ) moisture .

Furthermore, "ambient temperature " with term which is said means approximately 25 deg C in this specification .

Therefore, as for adhesive composition of this invention , as profitably be able touse, in that case, in case of radiation crosslinking type and moisture vapor hardening (crosslinking ) type occurred problem as adhesive of hot-melt adhesion -thermal crosslinking type above-mentioned, itcan solve.

【0010】

When doing thermal curing , as for heating temperature with usually 120 deg C or greater , as for heating time it is usually 1 min or more .

Because it is a reaction between "carboxyl group " of rosin (c ) , moisture or other reaction by-product does not occur. rosin which possesses carboxyl group "epoxy group " with, in intramolecular of copolymer (a )thermosetting reaction substantial, ethylene -glycidyl (meth ) acrylate copolymer

## 【0011】

本発明の接着剤組成物の前駆体は、通常のホットメルト接着剤に比べて低い温度(たとえば、120 deg C 以下)で溶融し、容易にホットメルトコーティングできる。

また、ホットメルト時の流動性が比較的高く、コーティングまたはフィルム状に成形するために溶剤を必要としない。

なお、ここで「前駆体」とは、電子線照射による分子間架橋が形成される前の状態を意味する。

## 【0012】

分子間架橋は、エチレン-アルキル(メタ)アクリレート共重合体(共重合体(b))どうしの分子間、共重合体(a)どうしの分子間、および共重合体(b)と共重合体(a)との分子間のうちの少なくとも1つの間において、エチレン単位間に形成される。

この様な分子間における架橋反応は、電子線照射により、共重合体(a)または/および(b)分子のエチレン単位がラジカル的に活性化され、エチレン単位間で進行する。

## 【0013】

この様な架橋構造は、接着剤組成物の熱圧着時の弾性率を向上させる。

弾性率の向上により、2つの被着体の間に挟まれた接着剤組成物の層が、熱圧着操作の際に過度に大きく流動することを防ぎ、接着剤組成物が被着体の間からはみ出したり、接着剤の層の厚みが小さくなりすぎて接着性能が低下することを効果的に防止する。

## 【0014】

上記の様な性能を制御する接着剤組成物の弾性率は、150 deg Cにおける貯蔵弾性率( $G'$ )により規定するのが望ましい。

しかしながら、本発明の接着剤組成物は、加熱により硬化反応が進行するので、通常この温度では一定の弾性率を示さない。

そこで、接着剤組成物の貯蔵弾性率を次のように定義する。

使用前(熱圧着前等、被着体上へ適用する前)の接着剤組成物を試料とし、動的粘弾性測定装置を用いて、試料の温度を80 deg Cから280 deg Cまで、昇温速度5 deg C/分で昇温し、剪断速度6.28rad/秒で貯蔵弾性率を測定する。

## 【0011】

It melts precursor of adhesive composition of this invention , with low temperature (Or less of for example 120 deg C ) incomparison with conventional hot melt adhesive , hot melt coating is possible easily.

In addition, solvent is not needed in order fluidity at time of hot melt is high relatively, to form in coating or film .

Furthermore, "precursor " with, before intermolecular crosslink is formed with electron beam illumination , the state is meant here.

## 【0012】

copolymer (b ) intermolecular , copolymer (a ) intermolecular , and copolymer (b ) with copolymer (a ) with in between at least one among intermolecular , it is formed between the ethylene unit . As for intermolecular crosslink , ethylene -alkyl (meth ) acrylate copolymer

As for crosslinking reaction in intermolecular a this way, ethylene unit of copolymer (a ) and/or (b ) molecule is activated by radical by electron beam illumination , advances between ethylene unit .

## 【0013】

crosslinked structure a this way improves modulus at time of thermobonding of adhesive composition .

By improvement of modulus , layer of adhesive composition which was put between between 2 item to be bonded , prevents fact that it flows excessively largely case of thermobonding operation , adhesive composition protrusion is enough from between item to be bonded , thickness of layer of adhesive becomes too small and fact that adhesiveness decreases is prevented in effective .

## 【0014】

Above-mentioned way as for modulus of adhesive composition which controls performance , it is desirable to stipulate due to elastic storage modulus ( $G'$ ) in 150 deg C.

But, because curing reaction advances adhesive composition of this invention , due to heating, usually with this temperature fixed modulus is not shown.

Then, elastic storage modulus of adhesive composition is defined following way.

Before using adhesive composition of (Before applying, to on item to be bonded such as before thermobonding ) is designated as specimen , temperature of specimen from 80 deg C to 280 deg C, temperature rise is done with the heating rate 5 deg C per minute making use of dynamic viscoelasticity measuring apparatus , elastic storage modulus is measured



そして、得られるチャート(温度対貯蔵弾性率)上で、150 deg Cにおける貯蔵弾性率の値を、「接着剤組成物の貯蔵弾性率」と定義する。

【0015】

このように定義した接着剤組成物の貯蔵弾性率は、通常  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ 、好適には  $2 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$  の範囲である。

この貯蔵弾性率が小さすぎると、熱圧着操作における流動を防止する効果が低下し、反対に大きすぎると、瞬間的な熱圧着(たとえば 30 秒以下)操作での接着(仮接着)が不良になるおそれがある。

この様な仮接着が不良であると、接着した部品を後工程(たとえば、ポストキュア工程)へ運搬する時に、部品が基材から脱着する恐れがある。

【0016】

メルトコーティングまたは押出成形の際の加熱温度での、共重合体(a)とロジン(c)との硬化反応は極めて緩やかであり、接着剤組成物の前駆体がゲル化したり、その粘性(複素弾性率)が連続生産が困難になる様なレベルまで上昇することはない。

また、90 deg C 未満では硬化反応は実質的には進行しないので、接着剤組成物の貯蔵安定性を高めることができる。

一方、130 deg C 以上、好適には 150 deg C 以上の温度では硬化反応が急速に進行するので、ポストキュア等の熱硬化処理時間を容易に短縮できる。

【0017】

本発明の接着剤組成物は、接着剤組成物の前駆体をフィルム状または他の形状に成形し、その成形物に電子線を照射し、共重合体の分子間の架橋構造を形成して製造することができる(詳細は後述する。)

【0018】

エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体(共重合体(a))

エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体(「共重合体(a)」と呼ぶこともある。)は、接着剤

with shear rate 6.28 radians/sec .

And, on chart (temperature anti- elastic storage modulus ) which is acquired, value of elastic storage modulus in 150 deg C is defined, "elastic storage modulus of adhesive composition " with.

【0015】

this way elastic storage modulus of adhesive composition which is defined usually is range of  $2 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$  , ideally.

When this elastic storage modulus is too small, when effect which prevents flow in thermobonding operation decreases, is too large in opposite direction, there is a possibility of gluing (temporary adhesion ) with instantaneous thermobonding (for example 30 second or less ) operation becoming the deficiency .

When temporary adhesion a this way is deficiency , when conveying part which gluing is done to postprocessing (for example postcure step ), part is a possibility of detachment of doing from substrate .

【0016】

Case of melt coating or extrusion molding , copolymer with heating temperature (a ) with rosin (c ) with as for curing reaction quite being lenient, precursor of adhesive composition does not do, gelation viscosity (complex elastic modulus ), are not times when it rises to kind of level where continuous production becomes difficult.

In addition, because under 90 deg C it does not advance curing reaction substantially, it is possible to raise shelf life of adhesive composition .

On one hand, because with temperature of 150 deg C or greater curing reaction advances 130 deg C or greater , ideally quickly, postcure or other thermosetting time can be shortened easily.

【0017】

As for adhesive composition of this invention , to form in film or other shape , to irradiate electron beam to molded article , forming crosslinked structure of intermolecular of copolymer , it can produce precursor of adhesive composition (It mentions later details. ).

【0018】

copolymer (a ) ethylene -glycidyl (meth ) acrylate copolymer

ethylene -glycidyl (meth ) acrylate copolymer ("copolymer (a ) " With there are also times when it calls. ), when heating

組成物を所定の温度にて加熱したときに、ロジン(c)と硬化反応して、硬化物の凝集力を高める働きをする。

このような高凝集力は、接着剤組成物の剥離接着力等の接着性能を向上させるのに有利である。

また、電子線照射により、共重合体(a)どうしの分子間、または/および共重合体(b)との分子間での架橋構造を形成し、接着剤組成物の熱圧着時の弾性率を向上させる様に作用する。

#### 【0019】

加えて、共重合体(a)は、接着剤組成物の前駆体を比較的低温で溶融させ、メルトコーティングを容易にする作用も有する。

また、接着剤組成物に良好な熱接着性を付与する。

この「熱接着性」は、接着剤組成物を溶融して被着体に密着した後、冷却、固化した段階での被着体に対する接着性を意味する。

#### 【0020】

共重合体(a)は、たとえば(i)グリシジル(メタ)アクリレートモノマーと(ii)エチレンモノマーとを含んでなるモノマー混合物を出発モノマーとして重合して得ることができる。

また、本発明の効果を損なわない限り、上記モノマーに加えて第3のモノマー、例えばプロピレン、アルキル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル等を使用できる。

この場合、アルキル(メタ)アクリレートのアルキル基の炭素数は、通常 1~8 の範囲である。

共重合体(a)の具体例としては、グリシジル(メタ)アクリレートとエチレンの 2 元共重合体、グリシジル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、およびエチレンの 3 元共重合体、グリシジル(メタ)アクリレート、エチレン、およびアルキル(メタ)アクリレートの 3 元共重合体を挙げることができる。

#### 【0021】

このような共重合体(a)は、グリシジル(メタ)アクリレートとエチレンとからなるモノマー混合物を重合させてなる繰り返し単位を、高分子全体に対して、通常 50 重量%以上、好適には 75 重量%以上含む。

また、上記繰り返し単位中の、グリシジル(メタ)アクリレート(G)とエチレン(E)の重量比(G:E)は、

adhesive composition with predetermined temperature, the rosin (c) with curing reaction doing, does function which raises the cohesiveness of cured product.

High cohesiveness a this way peel strength or other adhesiveness of adhesive composition is profitable in order to improve.

In addition, copolymer (a) intermolecular, and/or copolymer (b) with it forms crosslinked structure with intermolecular with electron beam illumination, in order modulus at time of thermobonding of adhesive composition to improve, it operates.

#### [0019]

In addition, copolymer (a), melting precursor of adhesive composition with the relatively low temperature, has also action which makes melt coating easy.

In addition, satisfactory hot-melt adhesiveness is granted to adhesive composition.

this "hot-melt adhesiveness", melting adhesive composition, after sticking to item to be bonded, cooling and means adhesiveness for item to be bonded with step which solidification is done.

#### [0020]

Including for example (i) glycidyl (meth) acrylate monomer and (ii) ethylene monomer, polymerizing monomer blend which becomes as starting monomer, it can acquire copolymer (a).

In addition, if effect of this invention is not impaired, monomer, for example propylene, alkyl (meth) acrylate, vinyl acetate etc of third can be used in addition to above-mentioned monomer.

In case of this, carbon number of alkyl group of alkyl (meth) acrylate is range usually 1 - 8.

As embodiment of copolymer (a), glycidyl (meth) acrylate and dicopolymer, glycidyl (meth) acrylate, vinyl acetate, of ethylene and tricopolymer, glycidyl (meth) acrylate, ethylene, of ethylene and tricopolymer of alkyl (meth) acrylate can be listed.

#### [0021]

copolymer (a) a this way, polymerizing glycidyl (meth) acrylate and the monomer blend which consists of ethylene, 75 weight % or more includes in usually 50 weight % or more, ideal repeat unit which becomes, vis-a-vis polymer entirety.

In addition, glycidyl (meth) acrylate in above-mentioned repeat unit (G) with weight ratio (G:E) of ethylene (E), 50:

好適には 50:50~1:99、特に好適には 20:80~5:95 の範囲である。

エチレンの含有量が少なすぎると、共重合体(b)およびロジン(c)に対する共重合体(a)の相溶性が低下し、均一な組成物ができないおそれがあり、また、電子線架橋が困難になるおそれがある。

反対に、エチレンの含有量が多すぎると、接着性能が低下するおそれがある。

共重合体(a)は、1 種単独でまたは 2 種以上の混合物として使用することができる。

【0022】

共重合体(a)の 190 deg C において測定したメルトフローレート(以下、「MFR」と略する場合もある。)は、通常 1(g/10 分)以上である。

1 以上であれば、接着剤組成物の熱接着が可能である。

しかしながら、接着剤組成物の前駆体のメルトコーティングを容易にするためには、好適には 150 以上である。

一方、MFR が大きすぎると、硬化した組成物の凝集力が低下するおそれがある。

これらの観点から、MFR は、特に好適には 200~1000 の範囲である。

【0023】

ここで、「MFR」は、JIS K 6760 の規定に従い測定された値である。

また、共重合体(a)の重量平均分子量は、MFR が上記の様な範囲になる様に選択する。

【0024】

本発明の接着剤組成物に含まれる共重合体(a)の割合は、通常 10~95 重量%である。

10 重量%未満では硬化物の凝集力を高める効果が低下するおそれがあり、反対に 95 重量%を超えると、熱圧着時の接着力が低下するおそれがある。

この様な観点から、好適には 30~88 重量%、特に好適には 40~85 重量%の範囲である。

【0025】

エチレン-アルキル(メタ)アクリレート共重合体(共重合体(b))

エチレン-アルキル(メタ)アクリレート共重合体

50 - 1: 99, especially 20: 80 - 5: is range of 95 ideally ideally.

When content of ethylene is too little, there is a possibility the copolymer (b) and compatibility of copolymer (a) for rosin (c) decreasing, uniform composition without being possible, in addition, there is a possibility electron beam crosslinking becoming difficult.

When in opposite direction, content of ethylene is many, there is a possibility adhesiveness decreasing.

You can use copolymer (a), as blend of 1 kind alone or 2 kinds or more.

【0022】

melt flow rate (When below, "MFR" with you abbreviate, it is.) which was measured in 190 deg C of copolymer (a) is usually 1 (g/10 min) or more.

If it is 1 or more, hot-melt adhesion of adhesive composition is possible.

But, in order to make melt coating of precursor of adhesive composition easy, they are ideally 150 or more.

On one hand, when MFR is too large, there is a possibility the cohesiveness of composition which is hardened decreasing.

From these viewpoint, MFR especially is range 200 - 1000 ideally.

【0023】

Here, "MFR" is value which was measured in accordance with the rule of JIS K 6760.

In addition, in order MFR above-mentioned way to become range, it selects weight average molecular weight of copolymer (a).

【0024】

Ratio of copolymer (a) which is included in adhesive composition of this invention is usually 10 - 95 weight %.

When under 10 weight % there is a possibility effect which raises the cohesiveness of cured product decreasing, exceeds 95 weight % in oppositedirection, there is a possibility adhesion strength at time of thermobonding decreasing.

From viewpoint a this way, 30 - 88 weight %, especially it is a range of 40 - 85 weight % ideally ideally.

【0025】

copolymer (b) ethylene -alkyl (meth) acrylate copolymer

ethylene -alkyl (meth) acrylate copolymer ("copolymer (b) ")

(「共重合体(b)」と呼ぶこともある。)は、接着剤組成物の前駆体を比較的低温で熔融させ、メルトコーティングを容易にし、接着剤組成物の熱接着性を高める様に作用する。

また、電子線照射により、共重合体(b)どうしの分子間または/および共重合体(a)との分子間での架橋構造を形成し、接着剤組成物の熱圧着時の弾性率を向上させる様に作用する。

また、共重合体(a)に比べて共重合体(b)は吸水性が低いので、接着剤組成物またはその前駆体の耐水性を高める様にも作用する。

さらに、一般に、共重合体(a)に比べて軟化点が低いので、硬化した組成物が熱サイクルを受けた時に内部応力を緩和し、接着性能を高める働きも有する。

【0026】

共重合体(b)は、たとえば、アルキル(メタ)アクリレートモノマーとエチレンモノマーとを含んでなるモノマー混合物を出発モノマーとして重合して得ることができる。

また、本発明の効果を損なわない限り、上記モノマーに加えて第 3 のモノマー、例えば、プロピレン、酢酸ビニル等を使用できる。

【0027】

なお、共重合体(b)の出発モノマーは、エポキシ基を有する共重合性モノマーを含まない。

また、上記出発モノマーは、本発明の効果を損なわない限り、カルボキシル基またはカルボン酸の無水物官能基を有する共重合性モノマーを含んでも良いが、好適にはこれらの官能基を實質的に含まない。

この様にすれば、共重合体(a)と共重合体(b)との熱硬化反応が生じず、フィルム等の所定の形状への成形工程における、組成物のゲル化および不所望な粘性上昇を防止することが極めて容易になる。

【0028】

アルキル(メタ)アクリレートのアルキル基の炭素数は、好適には 1~4 の範囲である。

アルキル基の炭素数が 4 を超えると、架橋後の組成物の弾性率を高めることができないおそれがある。

With there are also times when it calls. ), melting precursor of adhesive composition with relatively low temperature ,makes melt coating easy, in order to raise hot-melt adhesiveness of adhesive composition ,operates.

In addition, copolymer (b ) intermolecular and/or copolymer (a ) with it forms crosslinked structure with intermolecular with electron beam illumination , in order modulus at time of thermobonding of adhesive composition to improve, it operates.

In addition, because copolymer (b ) water absorbancy is low in comparison with copolymer (a ) , in order adhesive composition or to raise water resistance of precursor even, it operates.

Furthermore, because generally, softening point is low in comparison with copolymer (a ) , when composition which is hardened receives heat cycle , iteases internal stress , it possesses also function which raises the adhesiveness .

【0026】

Including for example alkyl (meth ) acrylate monomer and ethylene monomer , polymerizing monomer blend which becomes as starting monomer , it can acquire copolymer (b ) .

In addition, if effect of this invention is not impaired, monomer , for example propylene , vinyl acetate etc of third can be used in addition to above-mentioned [monomoo ] .

【0027】

Furthermore, starting monomer of copolymer (b ) does not include copolymerizable monomer which possesses epoxy group .

In addition, if above-mentioned starting monomer does not impair effect of this invention , it is good including copolymerizable monomer which possesses anhydride functional group of carboxyl group or carboxylic acid , but these functional group are not included to ideal substantially.

If it makes this way, copolymer (a ) with copolymer (b ) with the thermosetting reaction does not occur, in molding step to film or other predetermined shape , gelation of the composition and preventing undesirable viscosity rise quite become easy.

【0028】

carbon number of alkyl group of alkyl (meth ) acrylate is range 1 - 4 ideally.

When carbon number of alkyl group exceeds 4, there is a possibility without of being possible to raise modulus of composition after crosslinking .

[0029]

共重合体(b)の具体例としては、アルキル(メタ)アクリレートとエチレンの 2 元共重合体、アルキル(メタ)アクリレート、酢酸ビニルおよびエチレンの 3 元共重合体を挙げることができる。

この様な共重合体(b)は、アルキル(メタ)アクリレートとエチレンとからなるモノマー混合物を重合させてなる繰返し単位を、高分子全体に対して、通常 50 重量%以上、好適には 75 重量%以上含む。

[0030]

上記繰返し単位中の、エチル(メタ)アクリレート(A)とエチレン(E)の重量比(A:E)は、好適には 60:40~1:99、特に好適に 50:50~5:95 の範囲である。

エチレンの含有量が少なすぎると、電子線架橋による弾性率の向上効果が低下するおそれがあり、反対にエチレンの含有量が多すぎると、接着性能が低下するおそれがある。

共重合体(b)は、1 種単独でまたは 2 種以上の混合物として使用することができる。

[0031]

共重合体(b)の 190 deg C において測定した MFR は、共重合体(a)の場合と同様の理由から、通常 1 以上、好適には 150 以上、特に好適には 200~1000 の範囲である。

共重合体(b)の重量平均分子量は、MFR が上記の様な範囲になる様に選択される。

[0032]

本発明の接着剤組成物のに含まれる共重合体(b)の割合は、通常 4~80 重量%である。

4 重量%未満では、前駆体のコーティング特性および接着剤組成物の熱接着性が低下するおそれがあり、また、電子線架橋の形成が困難になるおそれがある。

反対に 80 重量%を超えると、組成物の熱硬化性が低下するおそれがある。

この様な観点から、好適には 10~60 重量%、特に好適には 15~50 重量%の範囲である。

[0033]

分子内にカルボキシル基を有するロジン(ロジン

[0029]

As embodiment of copolymer (b ), alkyl (meth ) acrylate and dicopolymer , alkyl (meth ) acrylate , vinyl acetate of ethylene and tricopolymer of ethylene can be listed.

copolymer (b ) a this way, polymerizing alkyl (meth ) acrylate and the monomer blend which consists of ethylene , 75 weight % or more includes in usually 50 weight % or more , ideal repeat unit which becomes, vis-a-vis polymer entirety .

[0030]

ethyl (meth ) acrylate in above-mentioned repeat unit (A ) with weight ratio (A:E ) of ethylene (E ) , 60: 40 - 1: 99, especially 50: 50 - 5: is range of 95ideally ideally.

When content of ethylene is too little, when there is a possibility improved effect of modulus decreasing with electron beam crosslinking , content of the ethylene is many in opposite direction, there is a possibility the adhesiveness decreasing.

You can use copolymer (b ) , as blend of 1 kind alone or 2 kinds or more .

[0031]

MFR which was measured in 190 deg C of copolymer (b ) , from thereason which is similar to case of copolymer (a ) , usually 150 or more, especially is range 200 - 1000 1 or more , ideally ideally.

weight average molecular weight of copolymer (b ) is selected, in order MFR theabove-mentioned way to become range.

[0032]

Although adhesive composition of this invention ratio of copolymer (b ) which is included is usually 4 - 80 weight %.

Under 4 weight % , there is a coating characteristic of precursor , and a possibility the hot-melt adhesiveness of adhesive composition decreasing in addition, there is a possibility formation of electron beam crosslinking becoming difficult.

When it exceeds 80 weight % in opposite direction, there is a possibility thermosetting of composition decreasing.

From viewpoint a this way, 10 - 60 weight % , especially it is a range of 15 - 50 weight % ideally ideally.

[0033]

rosin (c ) rosin which possesses carboxyl group in

(c))

本発明において使用されるロジン(以下、「ロジン(c)」と呼ぶこともある。)はカルボキシル基を有し、熱硬化操作において、前記共重合体(a)と反応し、接着剤組成物を熱硬化し、接着性能を高める様に作用する。

ロジン(c)としては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、またはそれらを化学変性したもの(たとえば、重合ロジン)が使用できる。

【0034】

ロジン(c)の酸価は、好適には 100~300、特に好適には 150~250 である。

酸価が低すぎると、共重合体(a)との反応性が低下し、組成物の硬化性が低下するおそれがあり、反対に高すぎると、加熱成形時の安定性(粘性の上昇防止効果)が損なわれるおそれがある。

なお、ここで「酸価」とは、試料 1g を中和するのに要する水酸化カリウムの mg 数で表された値である。

【0035】

ロジン(c)の軟化点は、好適には 50~200 deg C、特に好適には 70~150 deg C である。

軟化点が低すぎると、貯蔵中に共重合体(a)との反応が生じ、貯蔵安定性が低下するおそれがあり、反対に高すぎると、共重合体(a)との反応性が低下し、組成物の硬化性が低下するおそれがある。

なお、ここで「軟化点」とは、JIS K 6730 にしたがって測定した値である。

【0036】

本発明の接着剤組成物のに含まれるロジン(c)の割合は、通常 1~20 重量%である。

1 重量%未満では組成物の硬化性および熱接着性が低下するおそれがあり、反対に 20 重量%を超えると、硬化後の組成物の接着性能が低下するおそれがある。

この様な観点から、好適には 2~15 重量%、特に好適には 3~10 重量%の範囲である。

【0037】

ロジン(c)は、1 種単独でまたは 2 種以上の混合物として使用することができ、また、本発明の効果を損なわない限り、カルボキシル基を実質的に持たないロジンも併用することができる。

intramolecular

Regarding to this invention, rosin (Below, "rosin (c) " with there are also times when it calls. ) which is used has carboxyl group, theaforementioned copolymer (a ) with reacts in thermosetting operation , thermal curing does the adhesive composition , in order to raise adhesiveness , operates.

rosin (c ) as, gum rosin , wood rosin , tall oil rosin , or those chemical modification you can use thing (for example polymerized rosin )which is done.

【0034】

acid number of rosin (c ) , 100 - 300, especially 150 - 250 is ideally ideal.

When acid number is too low, copolymer (a ) with reactivity decreases, there is a possibility curability of composition decreasing, when it is too high in opposite direction, there is a possibility stability (Rise preventing effect of viscosity ) at time of thermoforming being impaired.

Furthermore, "acid number " with, it is a value which is displayed with number of mg of potassium hydroxide which is required in order to neutralize specimen 1g here.

【0035】

softening point of rosin (c ) 50 - 200 deg C, especially is 70 - 150 deg C ideally ideally.

When softening point is too low, while storing copolymer (a ) with reaction occurs, there is a possibility shelflife decreasing, when it is too high in opposite direction, copolymer (a ) with reactivity decreases, there is a possibility curability of composition decreasing.

Furthermore, "softening point " with, following to JIS K 6730, it is a value which it measured here.

【0036】

Although adhesive composition of this invention ratio of rosin (c ) which is included is usually 1 - 20 weight %.

When under 1 weight % there is a curability of composition , and a possibility hot-melt adhesiveness decreasing exceeds 20 weight % in opposite direction, there is a possibility adhesiveness of composition after hardening decreasing.

From viewpoint a this way, 2 - 15 weight %, especially it is a range of 3- 10 weight % ideally ideally.

【0037】

If as for rosin (c ) , it can use as blend of 1 kind alone or 2 kinds or more , in addition, effect of this invention it does not impair, it can jointly use also rosin which does not have carboxyl group substantially.

[0038]

## フィルム接着剤

フィルム接着剤は、熱接着タイプの接着材料として有利な使用形態あり、同時に前述の従来のホットメルト接着剤が有する課題を解決できる。

このフィルム接着剤は、たとえば、それを2枚の被着体の間に挟み、所定の温度で熱圧着を行うだけで容易に熱接着し、さらに所定温度、所定時間のポストキュア処理を施すことにより、すぐれた接着性能を発揮する。

[0039]

硬化反応は、120 deg C以上の温度で進行し、1分~24時間の範囲の時間の加熱(圧着時の加熱またはポストキュア)により、十分な接着力(たとえば、4~15kg/25mm以上)を発現できる。

120 deg C程度の温度では、硬化反応速度は緩やかではあるが、十分な時間(たとえば、10時間以上)をかければ所望の接着性能を発揮させることができる。

また、硬化時間を短縮するには、130~300 deg Cの範囲の温度で加熱すれば良い。

[0040]

フィルム接着剤は、たとえば、次のようにして製造できる。

まず、共重合体(a)、共重合体(b)およびロジン(c)とを含んでなる接着剤組成物の前駆体を用意する。

次に、その前駆体を、基材の上にメルトコーティングし、前駆体のフィルムを形成する。

最後に、フィルム状の前駆体に電子線を照射し、エチレン単位を含む共重合体の分子間の架橋構造を形成し、本発明の接着剤組成物からなるフィルム接着剤を製造する。

[0041]

上記の組成物前駆体は、通常、その原料となる成分を、混練または混合装置を用いて、実質的に均一になるまで混合して調製する。

この様な装置として、ニーダー、ロールミル、エクストルーダー、プラネタリーミキサー、ホモミキサー等が使用できる。

[0038]

## film adhesive

As for film adhesive, there is a beneficial use shape as adhesive material of hot-melt adhesion type, it can solve problem which aforementioned conventional hot melt adhesive has simultaneously.

Putting between for example that between 2 item to be bonded, it just does thermobonding with predetermined temperature easily hot-melt adhesion to do this film adhesive, adhesiveness which is superior furthermore by administering postcure treatment of the certain temperature, specified time, is shown.

[0039]

It can advance curing reaction, with temperature of 120 deg C or greater, it can reveal sufficient adhesion strength (for example 4~15kg/25mm or greater) with heating (Heating or postcure at time of pressure bonding) of time of range of 1 min ~24 hour.

With temperature of 120 deg C extent, as for curing reaction velocity it is lenient, if, but sufficient time (for example 10 hours or more) is applied, desired adhesiveness can be shown.

In addition, curing time is shortened, if it heats with temperature of range of 130 - 300 deg C, it is good.

[0040]

It can produce film adhesive, for example following way.

First, copolymer (a), copolymer (b) and including rosin (c), you prepare precursor of adhesive composition which becomes.

Next, precursor, melt coating is done on substrate, film of the precursor is formed.

Lastly, electron beam is irradiated to precursor of film, crosslinked structure of intermolecular of copolymer which includes ethylene unit is formed, the film adhesive which consists of adhesive composition of this invention is produced.

[0041]

Usually, until substantially it becomes uniform, making use of the kneading or mixing equipment, mixing component which becomes starting material, it manufactures above-mentioned composition precursor.

You can use kneader, roll mill, extruder, planetary mixer, homogenizer etc as device at this way.

混合時の温度および時間は、共重合体(a)とロジン(c)との反応が実質的に進行しない様を選択され、通常 20~120 deg C の範囲の温度、1 分~2 時間の範囲の時間である。

【0042】

120 deg C、6.28rad/秒の条件で測定した組成物前駆体の複素弾性率  $\eta^*$  は、好適には 500~1,000,000poise、特に好適には 1200~10,000poise の範囲である。

複素弾性率  $\eta^*$  が低すぎると所定の厚みに成形(コーティングを含む)するのが困難になるおそれがあり、反対に高すぎると連続的に成形することが困難になるおそれがある。

【0043】

接着剤組成物の前駆体のゲル化を効果的に防ぐためには、(1)共重合体(b)と、ロジン(c)との実質的に均一な混合物からなるペレットを形成し、(2)そのペレットと、共重合体(a)を含んでなるその他の成分とを、全成分が実質的に均一になる様に混合して接着剤組成物の前駆体を形成するのが好適である。

なお、本明細書において「ペレット」は、定形または不定形の小块を意味し、たとえば、所定の成分を混合して得た比較的大きな塊を混練装置内で粉碎したり、所定の成分の混合物からペレタイザーや造粒機を用いて形成したものである。

小块の大きさは、それを体積で表せば、通常 0.001~1000mm<sup>3</sup> の範囲である。

【0044】

共重合体(b)とロジン(c)との混合は、通常 60~200 deg C の範囲の温度、10 秒~2 時間の範囲の時間で行う。

また、上記ペレットと、共重合体(a)を含んでなるその他の成分との混合は、通常 90~120 deg C の範囲の温度、10 秒~2 時間の範囲の時間で行う。

【0045】

上記基材としては、ライナーまたは接着される被着体のうち的一方を用いる。

ライナーとしては、剥離紙、剥離フィルム等の通常のものが使用できる。

メルトコーティングは、通常 60~120 deg C の範囲の温度にて行う。

temperature and time when mixing are selected, in order copolymer (a) with rosin (c) with for reaction not to advance substantially, it is a time of range of temperature, 1 min ~2 hours of range of usually 20 - 120 deg C.

【0042】

complex elastic modulus ;et of composition precursor which was measured with condition of 120 deg C, 6.28radians/sec \*, 500 - 1,000,000 poise, especially it is a range of 1200 -10,000 poise ideally ideally.

When complex elastic modulus ;et \* is too low, there is a possibility those it forms(coating is included.) in predetermined thickness becoming difficult, when it is too high in the opposite direction, there is a possibility becoming difficult to form continuous.

【0043】

In order to prevent gelation of precursor of adhesive composition in effective, (1) copolymer (b) with, rosin (c) with forming pellet which consists of uniform mixture substantially, (2) including pellet and the copolymer (a) and in order other component which become, for all components substantially to become uniform, mixing it is ideal to form the precursor of adhesive composition.

Furthermore, it is something where "pellet" meant small lump of fixed form or amorphous in this specification, mixed for example predetermined component and acquired powder fragment did relatively large lump inside kneading device, formed making use of pelletizer and granulator from blend of predetermined component.

size of small lump, if you display that with volume, is range of usually 0.001 - 1000 mm<sup>3</sup> <sup>3</sup>.

【0044】

copolymer (b) with rosin (c) with it mixes, at time of range of the temperature, 10second ~2 hours of range of usually 60 - 200 deg C.

In addition, with above-mentioned pellet and including copolymer (a), other component which become it mixes, at time of range of the temperature, 10second ~2 hours of range of usually 90 - 120 deg C.

【0045】

As above-mentioned substrate, liner or one side among item to be bonded which gluing are done is used.

As liner, you can use release paper, release film or other conventional ones.

It does melt coating, with temperature of range of usually 60 - 120 deg C.



コーティングには、ナイフコーター、ダイコーター等の通常の塗布手段を用いる。

また、エクストルージョン法により基材を用いずにフィルム状前駆体を形成することもできる。

電子線照射は、電子線加速器を用い、通常 150~500keV の範囲の加速電圧、通常 10~400kGy の範囲の照射量にて行う。

最後に、フィルム接着剤の接着面の片面または両面をライナーで保護して製品化する。

また、接着面の粘着性が比較的低い場合、ライナーを用いることなく製品化することもできる。

【0046】

フィルム接着剤の厚みは、好適には 0.001~5mm、特に好適には 0.005~0.5mm の範囲である。

厚みが薄すぎると、フィルム接着剤としての取り扱いが困難になる傾向があり、反対に厚すぎると、厚さ方向で架橋が不均一になり、接着剤としての信頼性が低下するおそれがある。

【0047】

前述の様にして得られるライナー付きフィルム接着剤は、たとえば、次のようにして使用する。

まず、ライナー付き接着フィルムからライナーを除去し、第 1 の被着体と第 2 の被着体との間に接着フィルムを挟み、第 1 の被着体、フィルム接着剤および第 2 の被着体とがこの順に積層された積層体を形成する。

続いて、その積層体を 80~300 deg C の範囲の温度、0.1~100kg/cm<sup>2</sup> の範囲の圧力で熱圧着操作を行い、これら 3 者が互いに密着した接着構造を形成する。

この方法によれば、2 つの被着体を、0.1~30 秒の範囲の時間で十分な接着力で接着することができる。

【0048】

本発明のフィルム接着剤は、上記の様な熱圧着だけでも十分な接着力を発揮するのはいうまでもないが、さらに接着力を高めたい場合はポストキュアを行う。

すなわち、上記の接着方法において、上記接着構造は、通常 120 deg C 以上、好適には 130~300 deg C の範囲の温度、1 分~24 時間の範囲の時間の条件で、ポストキュアに付す。

knife coater, die coater or other conventional coating means is used to coating.

In addition, with extrusion method without using substrate it is possible also to form film precursor.

acceleration voltage, of range of usually 150 - 500 keV it does electron beam illumination, with irradiation dose of range of usually 10 - 400 kGy making use of electron beam accelerator.

Lastly, protecting one surface or both surfaces of adhering surface of film adhesive with liner, make product it does.

In addition, when tackiness of adhering surface relative it is low, make product it is possible also without using liner to do.

【0046】

thickness of film adhesive 0.001 - 5 mm, especially is range of 0.005 - 0.5 mm ideally ideally.

When thickness is too thin, becomes difficult there is a tendency where handling as film adhesive, when it is too thick in oppositedirection, with thickness direction crosslinking becomes nonuniform, decreasingthere is a possibility reliability as adhesive.

【0047】

You use liner equipped film adhesive which is acquired aforementionedway, for example following way.

First, liner is removed from liner equipped adhesive film, adhesive film is put between between first item to be bonded and second item to be bonded, laminate where the first item to be bonded, film adhesive and second item to be bonded are laminated to this order is formed.

Consequently, laminate thermobonding operation is done with pressure of range of temperature, 0.1 ~ 100kg/cm<sup>2</sup> of range of 80 - 300 deg C, gluing structure which these three stick mutually is formed.

According to this method, 2 item to be bonded, at time of range of 0.1 - 30 second gluing is possible with sufficient adhesion strength.

【0048】

film adhesive of this invention above-mentioned way showing sufficient adhesion strength evenjust thermobonding does not have necessity to say, but furthermore the adhesion strength was raised to be, when postcure is done.

In namely, above-mentioned adhering method, above-mentioned gluing structure usually 120 deg C or greater, ideally with condition of time of range of temperature, 1 min ~ 24 time of range of 130 - 300 deg C, in postcure attaching

ポストキュア工程の時間短縮のため、特に好適な条件は 140~200 deg C、30 分~1.2 時間である。

この方法は、本発明のフィルム接着剤を用いた接着方法として最良の実施形態の 1 つである。

#### 【0049】

また、上記フィルム接着剤に換えて、第 1 または第 2 の被着体の表面に、接着剤組成物の前駆体を直接コーティングし、電子線を照射して接着剤組成物の層を形成し、上記接着構造を形成することもできる。

#### 【0050】

##### その他の成分

また、本発明の接着剤組成物は、本発明の効果を損なわない限り、上記(a)-(c)の成分に加えて、種々の添加剤を含むことができる。

このような添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、充填材(無機フィラー、導電性粒子、顔料等)、ワックス等の滑剤、ゴム成分、粘着付与剤、架橋剤、硬化促進剤等が例示できる。

#### 【0051】

##### 用途

本発明の接着剤組成物またはフィルム接着剤は、IC 部品とプリント回路基板との接着などの、電子部品の接着に特に好適に用いることができる。

この他、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ等のプラスチックどうし、または、プラスチックと他の材料(繊維、金属、シリコン等の半導体、セラミック、ガラス等)からなる物品との接着にも好適に使用できる。

金属の具体例としては、銅、鉄、ニッケル、金、銀、アルミニウム、タンゲステン、モリブデン、白金等を挙げることができる。

#### 【0052】

本発明の接着剤組成物またはフィルム接着剤は、比較的低温で熱圧着可能であり、また、比較的低温かつ短時間ポストキュアを行うだけで十分な接着力を発現する。

postcure attaching.

For time shortening of postcure step , especially preferred condition equivalent of 140 - 200 deg C, 30 - is 1.2 hours .

this method is one of embodiment of optimum as adhering method which uses film adhesive of this invention .

#### 【0049】

In addition, changing into above-mentioned film adhesive , in surface of item to be bonded of 1 st or 2nd , coating it does precursor of adhesive composition directly, irradiates electron beam and forms layer of adhesive composition , it is possible also to form above-mentioned gluing structure .

#### 【0050】

##### Other component

In addition, if adhesive composition of this invention does not impair effect of this invention , it is possible to include various additive , description above (a ) -in addition to component of (c ) .

antioxidant , ultraviolet absorber , filler (inorganic filler , electrically conductive particle , pigment etc), it can illustrate wax or other lubricant , rubber component , tackifier , crosslinking agent , curing promoter etc as additive a this way.

#### 【0051】

##### application

You can use adhesive composition or film adhesive of this invention , for especially ideal in gluing of gluing or other , electronic part of IC part and printed circuit board .

this other things, polyamide , polyimide , polyetherimide , polycarbonate , polyethylene , polypropylene , polyester , epoxy or other plastic , or, you can use for ideal even in the gluing of plastic and goods which consists of other material (fiber , metal , silicon or other semiconductor , ceramic , glass etc).

As embodiment of metal , copper , iron , nickel , gold , silver , aluminum , tungsten , molybdenum , platinum etc can be listed.

#### 【0052】

As for adhesive composition or film adhesive of this invention , being thermobonding possible with relatively low temperature , in addition, relatively low temperature and short time postcure just are done reveal sufficient adhesion strength .

したがって、耐熱性が比較的低い被着体の接着に適している。

また、本発明の接着剤組成物の製造では、出発原料にモノマーを用いた重合工程を含まない。

したがって、組成物中に残存する、未反応モノマーやモノマー由来の揮発性有機物を可及的に少なくすることができる。

すなわち、半田リフロー時に生じる揮発性成分による発泡や、使用者が比較的不快に感じるモノマー臭気の発生を効果的に防止することができる。

【0053】

本発明の接着剤組成物を、プラスチックフィルム、繊維布、金属箔等の基材に固着させた接着剤層として使用すれば、熱圧着可能な接着テープとして使用できる。

また、本発明による接着剤組成物は、接着剤用途の他、シール材としても使用できる。

【0054】

【実施例】

実施例 1~6 および比較例 1

熱硬化性接着剤組成物の前駆体の調製

次の表 1 に示す成分割合(重量比)で各成分を用いて、実施例 1~6 の接着剤組成物の前駆体を下記のようにして調製した。

【0055】

【表 1】

Therefore, it is suitable for gluing of item to be bonded where heat resistance is low relatively.

In addition, with production of adhesive composition of this invention, polymerization process which uses monomer for starting material is not included.

Therefore, it remains in composition, volatile organic substance of unreacted monomer and the monomer-derived can be made little if possible.

With volatile component which it occurs at time of namely, solder reflow foaming and occurring of monomer odor which user feels relatively in unpleasant can be prevented in effective.

【0053】

If you use, adhesive composition of this invention, as adhesive layer which becomes fixed in plastic films, cloth, metal foil or other material you can use as thermobonding possible adhesive tape.

In addition, other than adhesive application, as sealing material you can use adhesive composition, with this invention.

【0054】

[Working Example(s)]

Working Example 1~6 and Comparative Example 1

Manufacturing precursor of thermosetting adhesive composition

It manufactured precursor of adhesive composition of Working Example 1~6 with ingredient proportion (weight ratio) which is shown in following Table 1 making use of each component, as description below.

【0055】

[Table 1]

|  |  |
|--|--|
| 実施例 1: CG5001/NUC6070/KR85=80:17:3                       |  |
| Working Example 1: C G5001 /NU C6070 /K R85 = 80: 17: 3  |  |
| 実施例 2: CG5001/NUC6070/KR85=70:25:5                       |  |
| Working Example 2 : C G5001 /NU C6070 /K R85 = 70: 25: 5 |  |
| 実施例 3: CG5001/NUC6070/KR85=60:35:5                       |  |
| Working Example 3: C G5001 /NU C6070 /K R85 = 60: 35: 5  |  |
| 実施例 4: CG5001/NUC6070/KR85=50:45:5                       |  |

|   |  |     |     |
|---|--|-----|-----|
| Working Example 4: C G5001 /NU C6070 /K R85 = 50: 45: 5             |  |     |     |
| 実施例5:CG5001/NUC6070/KR85=50:40:10                                   |  |     |     |
| Working Example 5: C G5001 /NU C6070 /K R85 = 50: 40: 10            |  |     |     |
| 実施例6:CG5001/NUC6070/KR85/ Polywax500 =50:40:5:5                     |  |     |     |
| Working Example 6: C G5001 /NU C6070 /K R85 /P olywax500 =50:40:5:5 |  |     |     |
| 比較例1:CG5001/IBA/M5300/  |  |     |     |
| Comparative Example 1: C G5001 /IBA / M5300 /                       |  |     |     |
| B2000/Irg651 =80:1  |  | 0:5 | :5: |
| B2000 /I rg651 =80:1  |  | 0:5 | :5: |
|   |  |     | 1   |
|   |  |     | 1   |

【0056】

注)

CG5001:エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体(共重合体(a))(MFR=350g/10分。住友化学工業株式会社製ボンドファースト)。

NUC6070:エチレン-エチルアクリレート共重合体(共重合体(b))(MFR=250g/10分。日本ユニカー株式会社製 NUC-EEA)。

KR85:ロジン(酸価 170。荒川化学工業株式会社製パインクリスタル)。

Polywax500:ポリエチレン(分子量 500。東洋ペトロライト株式会社製ポリワックスポリエチレン)。

IBA:イソボルニルアクリレート(共栄社化学株式会社製)。

M5300:ω-カルボキシ-ポリカプロラクトンモノアクリレート(東亜合成株式会社製アロニックス)。

B2000:液状ポリブタジエン(分子量 2000。日本槽達株式会社製 NISSO-PB)。

Irg651:2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタノン(チバガイギー社製光開始剤)。

【0057】

1)まず、混練装置を用い、共重合体(b)とロジン(c)とを、110 deg Cで10分間混練して、実質的に均一な混合物からなるペレットを形成した。

2)そのペレットと、共重合体(a)および残りの成分とを、上記と同じ装置を用い、110 deg Cで2分

【0056】

Note:

copolymer (a) (MFR =350g/10 min . Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307 ) make Bond Fast ).

CG5001:ethylene -glycidyl methacrylate copolymer

copolymer (b ) (MFR =250g/10 min . Nippon Unicar Co. Ltd. (DB 69-059-3355 ) make NUC-EEA ). NUC6070:ethylene -ethyl acrylate copolymer

KR85:rosin (acid number 170. Arakawa Chemical Industries Ltd. (DB 69-057-3977 ) make pine crystal ).

Polywax500:polyethylene (molecular weight 500. Toyo Petrolite KK make poly wax polyethylene ).

IBA :isobornyl acrylate (Kyocisha Chemical Co. Ltd. (DB 69-145-1389 ) make).

M5300:ω-carboxy -polycaprolactone mono acrylate (Toagosei Co. Ltd. (DN 69-056-9892 ) make Aronics ).

B2000:liquid polybutadiene (molecular weight 2000. Japan tank KK make NISSO-PB ).

Irg651:2, 2- dimethoxy -1, 2- diphenyl ethanone (Ciba-Geigy make photoinitiator ).

【0057】

1) First, copolymer (b ) with 10 min kneading rosin (c ), with 110 deg C making use of kneading device , it formed pellet which consists of uniform mixture substantially.

2) pellet and copolymer (a ) and in order with 110 deg C for 2 min , all components substantially to become uniform making

間、全成分が実質的に均一になる様に混合して前駆体を形成した。

【0058】

また、比較例 1 では、実施例の前駆体に代えて表 1 に示す全成分を同時に混合し、均一な混合物をフィルム状に成形し、次いでそれに紫外線を照射して、自立性のある固体フィルム状組成物を調製し、これを、以下の各測定を試料として用いた。

【0059】

接着剤組成物の前駆体の熱安定性

各実施例で得た前駆体および比較例で得た組成物を試料として、レオメトリックス株式会社製の動的粘弾性装置(型番:RDAII)を用い、120 deg C、6.28rad/秒の剪断速度にて、初期および 2 時間加熱後の複素弾性率  $\eta^*$  (粘性の指標。単位 poise) を測定した。

結果を表 2 に示す。

【0060】

【表 2】

|       | 初期      | 2 時間後   | 増加率(%) |
|-------|---------|---------|--------|
| 実施例 1 | 2 5 1 0 | 2 6 2 0 | 5      |
| 実施例 2 | 3 0 4 0 | 3 3 1 0 | 9      |
| 実施例 3 | 1 9 7 0 | 2 1 1 0 | 7      |
| 実施例 4 | 2 5 3 0 | 3 1 8 0 | 2 6    |
| 実施例 5 | 2 3 1 0 | 4 2 4 0 | 8 4    |
| 実施例 6 | 1 8 1 0 | 2 2 1 0 | 2 2    |
| 比較例 1 | 1 2 7 0 | 1 5 9 0 | 2 6    |

【0061】

これらの結果から、すべての実施例の前駆体は、2 時間後も 10,000poise を大きく下回る粘性を示し、メルトコーティング等の成形工程において支障を来すことなく、連続生産が容易に行えることが分かる。

また、ロジン(c)の含有量が 10 重量%未満である実施例 1~4 および 6 では、粘性の増加率が 30% 未満であり、生産性の観点からは特に好適であることが分かる。

【0062】

一方、実施例 5 の前駆体を試料とし、90 deg C、6.28rad/秒の剪断速度にて複素弾性率を測定し

use of same device as description above, mixing remaining, it formed precursor.

[0058]

In addition, with Comparative Example 1, replacing to precursor of Working Example, it mixed all components which it shows in Table 1 simultaneously, uniform mixture formed in film, irradiated ultraviolet light to that next, it manufactured solid film composition which has independence, it used this, as specimen of each measurement below.

[0059]

thermal stability of precursor of adhesive composition

With shear rate of 120 deg C, 6.28 radians/sec, complex elastic modulus  $\eta^*$  et after initial stage and 2 hours heating \* (Index of viscosity, unit poise) was measured with precursor which is acquired with each Working Example and composition which is acquired with Comparative Example as the specimen, making use of Rheometrics KK make dynamic viscoelasticity device (model number :RDAII).

Result is shown in Table 2.

[0060]

[Table 2]

[0061]

From these results, precursor of all Working Example shows viscosity where as much as 2 hours later is less than 10,000 poise largely, it understands that it can do continuous production easily without causing hindrance in melt coating or other molding step.

In addition, with Working Example 1~4 and 6 content of rosin (c) is under 10 weight %, rate of increase of viscosity under 30%, it understands from the viewpoint of productivity that especially it is ideal.

[0062]

On one hand, precursor of Working Example 5 is designated as specimen, when complex elastic modulus was measured

たところ、初期値は  $6.5 \times 10^4$  poise、2 時間後の値は  $6.8 \times 10^4$  poise(上昇率=4%)であった、これにより、本発明の接着剤組成物の前駆体は、90 deg C またはそれ以下温度では極めて安定であることが分かる。

## 【0063】

## フィルム接着剤の形成(実施例 1~6)

実施例 1~6 で得た前駆体それぞれを 2 枚の PET フィルム(剥離フィルム)の間に挟み、120 deg C に加熱したナイフギャップの間を通し、厚さ 0.1mm のフィルム状前駆体を得た。

この前駆体に、リニアフィラメントタイプの加速器を用いて電子線を照射し、フィルム接着剤を形成した。

電子線照射は、加速電圧 200kV、150kGy および 200kGy の 2 水準の照射量にて行った。

形成されたフィルム接着剤は、全て自立性のある固体状フィルムであった。

## 【0064】

参考のため、実施例 3 のフィルム接着剤(150kGy および 200kGy)、およびフィルム状前駆体(0kGy)について、RDAII を用い、150 deg C、6.28rad/秒の剪断速度にて測定した貯蔵弾性率( $G'$ )を次の表 3 に示す。

## 【0065】

## 【表 3】

| 照 射 量   | 貯蔵弾性率( $G'$ )                        |
|---------|--------------------------------------|
| 0 kGy   | $8.77 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$ |
| 150 kGy | $2.75 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$ |
| 200 kGy | $5.19 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$ |

## 【0066】

なお、これらの値は、使用前の接着剤フィルムを試料とし、試料の温度を 80 deg C から 280 deg C まで昇温速度 5 deg C/分で昇温し、剪断速度 6.28rad/秒で測定して得られるチャート(温度対貯蔵弾性率)上で、150 deg C における貯蔵弾性率の値である。

## 【0067】

## 熱硬化性

150kGy および 200kGy の照射量でそれぞれ電子線架橋して得た上記各例のフィルム接着剤

with shear rate of 90 deg C, 6.28radians/sec, as for initial value as for value of  $6.5 \times 10^4$  poise, 2 hours later they were  $6.8 \times 10^4$  poise (rise =4%), because of this, as for precursor of adhesive composition of this invention, with 90 deg C or less than that temperature it understands that it is a quite stability.

## 【0063】

## Formation of film adhesive (Working Example 1~6)

Putting between precursor each one which is acquired with Working Example 1~6 between 2 PET film (release film), it acquired film precursor of thickness 0.1 mm through between knife gap which it heats to 120 deg C.

electron beam was irradiated to this precursor, making use of accelerator of the linear filament type, film adhesive was formed.

It did electron beam illumination, with irradiation dose of 2 level of acceleration voltage 200kV, 150kGy and 200 kGy.

film adhesive which was formed was solid state film which has all independence.

## 【0064】

For referring, elastic storage modulus ( $G'$ ) which was measured with shear rate of 150 deg C, 6.28radians/sec film adhesive of Working Example 3 (150 kGy and 200 kGy), and concerning film precursor (0 kGy), making use of RDAII, is shown in following Table 3.

## 【0065】

## 【Table 3】

## 【0066】

Furthermore, on chart (temperature anti- elastic storage modulus) where these values designate adhesive film before using as specimen, from 80 deg C to 280 deg C temperature rise do the temperature of specimen with heating rate 5 deg C per minute, measure with shear rate 6.28radians/sec and are acquired, it is a value of elastic storage modulus in 150 deg C.

## 【0067】

## thermosetting

electron beam crosslinking doing respectively with irradiation dose of 150 kGy and 200 kGy, it designates film adhesive

(使用前)を試料とし、RDAII を用い、6.28rad/秒の剪断速度にて測定した貯蔵弾性率( $G'$ )の温度上昇に伴う変化(熱硬化性)を、表 4 に示す。

これらの値は、上記と同様にして昇温させた時の、表 4 に示す各温度におけるの測定値である。

これらの結果により、各例のフィルム接着剤は、熱硬化性が良好であることが分かる。

【0068】

【表 4】

|          | 貯蔵弾性率 $G'$ (dyne/cm <sup>2</sup> ) |                    |                    |
|----------|------------------------------------|--------------------|--------------------|
| (150kGy) | 150℃                               | 200℃               | 250℃               |
| 実施例 1    | $5.93 \times 10^4$                 | $2.65 \times 10^4$ | $3.38 \times 10^5$ |
| 実施例 2    | $4.10 \times 10^4$                 | $1.68 \times 10^4$ | $5.34 \times 10^5$ |
| 実施例 3    | $2.75 \times 10^4$                 | $1.27 \times 10^4$ | $3.93 \times 10^5$ |
| 実施例 4    | $3.00 \times 10^4$                 | $1.07 \times 10^4$ | $3.88 \times 10^5$ |
| 実施例 5    | $1.95 \times 10^4$                 | $9.64 \times 10^4$ | $3.84 \times 10^5$ |
| 実施例 6    | $1.41 \times 10^4$                 | $5.99 \times 10^4$ | $2.93 \times 10^5$ |
| 比較例 1    | $1.82 \times 10^5$                 | $4.79 \times 10^5$ | $1.06 \times 10^6$ |
| (200kGy) |                                    |                    |                    |
| 実施例 1    | $7.09 \times 10^4$                 | $3.27 \times 10^5$ | $8.13 \times 10^5$ |
| 実施例 2    | $6.25 \times 10^4$                 | $2.99 \times 10^5$ | $7.52 \times 10^5$ |
| 実施例 3    | $5.19 \times 10^4$                 | $2.27 \times 10^5$ | $6.22 \times 10^5$ |
| 実施例 4    | $4.46 \times 10^4$                 | $1.76 \times 10^5$ | $6.02 \times 10^5$ |
| 実施例 5    | $3.75 \times 10^4$                 | $2.12 \times 10^5$ | $7.50 \times 10^5$ |
| 実施例 6    | $2.94 \times 10^4$                 | $1.21 \times 10^5$ | $5.81 \times 10^5$ |

【0069】

接着試験

150kGy および 200kGy の照射量でそれぞれ電子線架橋して得た上記各例のフィルム接着剤を用い、次のようにして接着試験を行った。

銅板(長さ 30mm × 幅 25mm × 厚み 0.3mm)とポリイミドフィルム(長さ 100mm × 幅 10mm × 厚み 0.05mm)との間に、長さ 30mm × 幅 10mm × 厚み 0.1mm のフィルム接着剤を、ポリイミドフィルムの幅とフィルム接着剤の幅とを揃えて挟んだ後、180 deg C、10kg/cm<sup>2</sup>、10 秒間の熱圧着操作を行って積層体を形成した。

【0070】

まず、この積層体を試料として、ポリイミドフィル

(Before using) of above-mentioned each example which it acquires as specimen, it shows change (thermosetting) which accompanies temperature rise of elastic storage modulus ( $G'$ ) which was measured with the shear rate of 6.28 radians/sec making use of RDAII, in Table 4.

These values when temperature rise doing to similar to description above, in each temperature which is shown in Table 4, it is a measured value.

Due to these results, as for film adhesive of each example, it understands that thermosetting is satisfactory.

【0068】

[Table 4]

【0069】

adhesion test

electron beam crosslinking doing respectively with irradiation dose of 150 kGy and 200 kGy, it did adhesion test making use of film adhesive of above-mentioned each example which it acquires, following way.

copper sheet (length 30 mm X width 25mm X thickness 0.3mm) with between polyimide film (length 100mm X width 10mm X thickness 0.05mm), film adhesive of length 30 mm X width 10mm X thickness 0.1 mm, arranging width of polyimide film, and width of film adhesive after putting between, doing thermobonding operation of 180 deg C, 10kg/cm<sup>2</sup>, 10second, it formed laminate.

【0070】

First, no, you observed whether from both ends of transverse

μの幅方向の両端から、接着剤がはみ出したかどうかを観察した。

実施例 1~4 では、どちらの条件で電子線架橋した場合も、接着剤のはみ出しはほとんど観察されなかった。

一方、実施例 5 および 6 の場合、比較的貯蔵弾性率が低い(表 4 参照)150kGy にて電子線架橋した接着剤では、若干のはみ出しが観察された。

しかしながら、200kGy にて電子線架橋した場合、貯蔵弾性率が向上し、接着剤のはみ出しがほとんど観察されなかった。

[0071]

続いて、同様にして得た上記各例のフィルム接着剤の接着力を、次のようにして測定した。

上記の銅板/接着剤/ポリイミドフィルムからなる積層体を試料とし、ポリイミドフィルムの長さ方向に沿って、90 度方向に剥離した時の剥離力を測定した。

引張速度は 50mm/分であった。

各測定における剥離力(ポリイミドフィルムと接着剤の界面剥離)の最大値をもって、初期接着力とした。

測定結果を表 5(照射量 150kGy)および表 6(照射量 200kGy)に示す。

[0072]

また、上記と同様にして形成した積層体に対して、150 deg C、1 時間のポストキュアを行ったものを試料とし、同様にして測定した接着力も表 5 および表 6 に示す。

[0073]

[表 5]

direction of the polyimide film , adhesive protrusion is high with this laminate as specimen .

With Working Example 1~4, when electron beam crosslinking it does with both condition , you did not observe protrusion of adhesive for most part.

On one hand, in case of Working Example 5 and 6 , elastic storage modulus is low relatively, (Table 4 reference) with adhesive which electron beam crosslinking is done, somewhat protrusion was observed with 150 kGy .

But, when electron beam crosslinking it does with 200 kGy , elastic storage modulus improved, the protrusion of adhesive did not observe for most part.

[0071]

Consequently, following way it measured adhesion strength of film adhesive of above-mentioned each example which it acquires in same way.

laminate which consists of above-mentioned copper sheet /adhesive /polyimide film was designated as specimen , when peeling off in 90 degrees directions alongside the longitudinal direction of polyimide film , peeling force was measured.

strain rate was 50 mm/min .

It made initial adhesive strength with maximum value of peeling force (Boundary exfoliation of polyimide film and adhesive ) in each measuring.

measurement result Table 5 (irradiation dose 150kGy ) and is shown in Table 6 (irradiation dose 200kGy ).

[0072]

In addition, it designates those which did postcure of 150 deg C, 1 hour vis-a-vis laminate which it formed in same way as description above, as specimen , it shows also adhesion strength which it measured in the same way in Table 5 and Table 6 .

[0073]

[Table 5]



|       | 初期接着力<br>(g/cm) | ポストキュア後接着力<br>(150℃, 1時間後)<br>(g/cm) |
|-------|-----------------|--------------------------------------|
| 実施例 1 | 200             | 4800                                 |
| 実施例 2 | 380             | 3100                                 |
| 実施例 3 | 300             | 1900                                 |
| 実施例 4 | 300             | 2500                                 |
| 実施例 5 | 490             | 2100                                 |
| 実施例 6 | 100             | 1500                                 |
| 比較例 1 | 300             | 1420                                 |

[0074]

【表 6】

|       | 初期接着力<br>(g/cm) | ポストキュア後接着力<br>(150℃, 1時間後)<br>(g/cm) |
|-------|-----------------|--------------------------------------|
| 実施例 1 | 380             | 3100                                 |
| 実施例 2 | 390             | 2900                                 |
| 実施例 3 | 420             | 3000                                 |
| 実施例 4 | 700             | 3700                                 |
| 実施例 5 | 680             | 3200                                 |
| 実施例 6 | 350             | 3600                                 |

[0075]

熱圧着(ポストキュアなし)で得られる接着力(初期接着力)は、共重合体(b)(エチレン-エチルアクリレート共重合体)が多いほど高くなる傾向が見られた。

このような傾向は、200kGy の場合の方が顕著であった。

また、電子線照射量が高いほど、接着力が高くなる傾向も見られた。

[0076]

一方、実施例 1 の接着剤組成物の前駆体から上記と同様にして形成したフィルム状前駆体を、150kGy の照射量で架橋した後、さらに弾性率を向上させるために、150 deg C、2 時間の熱処理を施して形成したフィルム接着剤について同様の試験を行った。

この接着剤フィルム(使用前)を試料として用い、試料の温度を 80 deg C から 280 deg C まで昇温速度 5 deg C/分にて昇温させ、剪断速度 6.28rad/秒にて測定した時の、150 deg C、200

[0074]

[Table 6]

[0075]

As for adhesion strength (initial adhesive strength ) which is acquired with thermobonding (postcure none ), when the copolymer (b ) (ethylene -ethyl acrylate copolymer ) is many, you could see tendency which becomes high.

As for tendency a this way, case of 200 kGy was more remarkable.

In addition, also tendency where extent and adhesion strength where electron beam illumination quantity is high become high was seen.

[0076]

On one hand, film precursor which it formed in same way as description above from precursor of adhesive composition of Working Example 1, crosslinking after doing, it tested in same way furthermore concerning film adhesive which in order to improve, administering thermal processing of 150 deg C, 2 hours , formed the modulus with irradiation dose of 150 kGy .

When it used this adhesive film (Before using) from 80 deg C to 280 deg C temperature rise did the temperature of specimen with heating rate 5 deg C per minute , measuring with shear rate 6.28 radians/sec , as the specimen , 150 deg C, 200 deg C,

deg C、および 250 deg C における貯蔵弾性率 ( $G'$ ) は、それぞれ、 $7.59 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ 、 $9.60 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ 、および  $1.47 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$  であった。

【0077】

また、この接着剤フィルムを用い、上記と同様の熱圧着操作により銅板/接着剤/ポリイミドフィルムからなる積層体を形成し、90 度剥離力(初期接着力)を測定したところ 80g/cm であった。

この値は比較的低いものの、仮接着のための接着力としては十分であった。

【0078】

揮発成分

比較例 1 で得たフィルム状組成物を 230 deg C にて 1 分間加熱し、発生したガスをヘッドスペースガスクロマトグラフィーを用いて分析したところ、安息香酸メチル 500  $\mu\text{g/g}$ 、Irg-651(光開始剤)200  $\mu\text{g/g}$ 、メチルベンゾイルベンゾエート 70  $\mu\text{g/g}$ 、および、 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (IBA 由来の化合物)20  $\mu\text{g/g}$  を含む揮発成分が検出された。

また、アクリルモノマー由来の独特の臭気を確認された。

【0079】

一方、実施例 4 の接着剤フィルム(150kGy にて電子線照射したもの)を試料として同様の分析を行ったところ、上記揮発成分はほとんど検出されず、上記の様な臭気も、比較例 1 に比べて極めて少なかった。

【0080】

【発明の効果】

以上の様に、本発明によれば、従来の反応性(硬化性)ホットメルト接着剤が有する問題点をすべて同時に解決可能な、熱硬化性接着剤組成物を提供できる。

and elastic storage modulus ( $G^*$ ) in 250 deg C, respectively, were  $7.59 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ ,  $9.60 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ , and  $1.47 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ .

【0077】

In addition, laminate which consists of copper sheet /adhesive /polyimide film with thermobonding operation which is similar to description above making use of this adhesive film, was formed, 90 -degree peel when power (initial adhesive strength) was measured they were 80 g/cm.

this value although it is low relatively, was fully as adhesion strength for temporary adhesion.

【0078】

volatile component

film composition which is acquired with Comparative Example 1 1 minute was heated with 230 deg C, when gas which occurs was analyzed making use of the head space gas chromatography, methyl benzoate 500;  $\mu\text{g/g}$ , Irg-651 (photoinitiator) 200;  $\mu\text{g/g}$ , methyl benzoyl benzoate 70;  $\mu\text{g/g}$ , and  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  (compound of IBA derivation) volatile component which includes 20;  $\mu\text{g/g}$  was detected.

In addition, unique odor of acrylic monomer-derived was verified.

【0079】

On one hand, when you analyzed in same way with adhesive film (With 150 kGy electron beam illumination those which are done.) of Working Example 4 as specimen, above-mentioned volatile component was not for most part detected, above-mentioned way also odor, quite was less in comparison with Comparative Example 1.

【0080】

[Effects of the Invention]

Like above, according to this invention, problem which conventional reactivity (curability) hot melt adhesive has everything solution possibility, thermosetting adhesive composition can be offered simultaneously.